

Untersuchungen am Bicyclo-[2, 2, 2]-5-octen-System

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HERMANN KNY

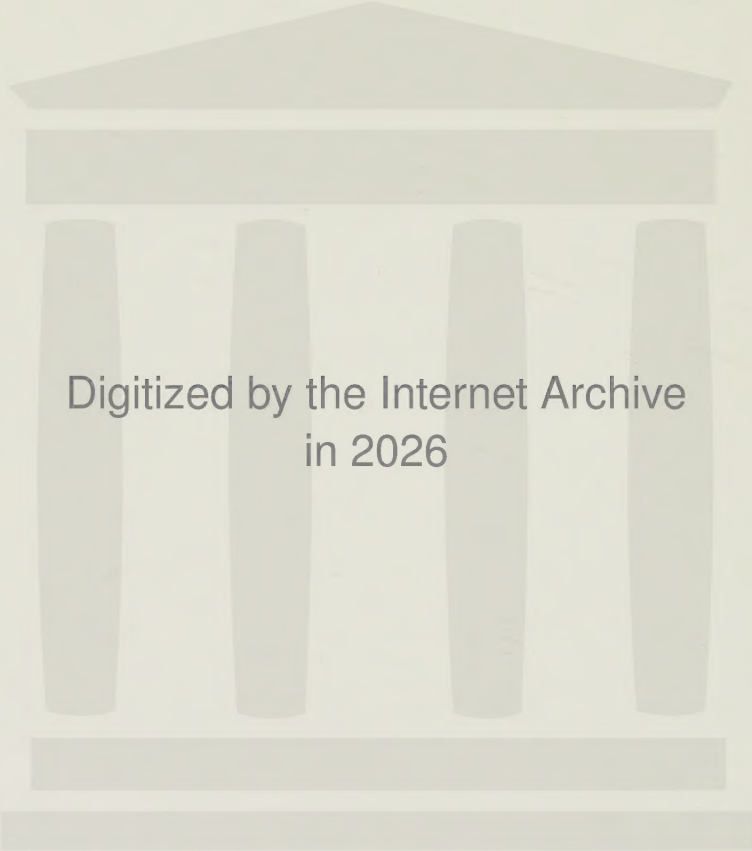
aus Basel



BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen am Bicyclo-[2, 2, 2]-5-octen-System

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HERMANN KNY

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. C. A. Grob und Dr. H. Dahn.

Basel, den 3. Juli 1956.

Prof. Dr. E. Wenk
Dekan.

Herrn *Hermann Kny* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Juli 1956 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 3. Juli 1956 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Untersuchungen am Bicyclo-[2,2,2]-5-octen-System*»

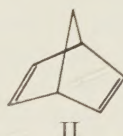
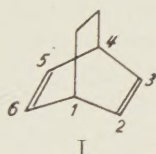
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Untersuchungen in der Bicyclo-[2,2,2]-octan-Reihe. **Synthese von** **Bicyclo-[2,2,2]-octadien-(2,5) durch cis-Eliminierung.**

In letzter Zeit sind mehrere Reaktionen bekannt geworden, welche auf eine Wechselwirkung zwischen einem ungesättigten Kohlenstoffatom und einer dazu β -ständigen Doppelbindung schliessen lassen. Da die ungesättigten Zentren durch ein gesättigtes Kohlenstoffatom getrennt sind, hat man die Erscheinung als Homokonjugation bezeichnet²⁾.

Eine derartige Wechselwirkung könnte, wie bereits in der Literatur vermerkt ist²⁾, zwischen den Doppelbindungen des Bicyclo-octadiens (I) erwartet werden, und zwar um so eher, als kürzlich im ähnlich gebauten Bicyclo-heptadien (II) homokonjugative Additionsreaktionen festgestellt werden konnten³⁾.



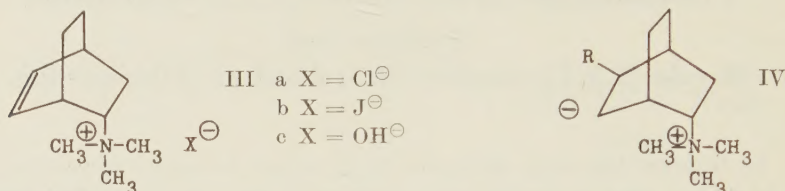
Im Verlauf von Versuchen mit anderer Zielsetzung wurde vor einiger Zeit die unerwartete Bildung des damals unbekannten Diens I beobachtet, was zum eingehenderen Studium dieser Verbindung anregte. Seither haben *Hine* und Mitarb.²⁾ eine flüssige Substanz beschrieben, welcher ebenfalls die Struktur I zugeschrieben wurde, deren Eigenschaften aber von denjenigen unseres kristallinen Diens weitgehend abweichen. In dieser Mitteilung soll über verschiedene Herstellungsverfahren sowie über die Charakterisierung des nun relativ leicht zugänglichen Diens berichtet werden. Wir hoffen später auf dessen Reaktionsweise und spektrale Eigenschaften zurückzukommen.

Diese Arbeit ging von der Vorstellung aus, die normalerweise gegen nukleophile Addition inerte C-C-Doppelbindung könne durch eine

²⁾ *J. Hine, J. A. Brown, L. H. Zalkow, W. E. Gardner & M. Hine, J. Amer. chem. Soc.* **77**, 594 (1955).

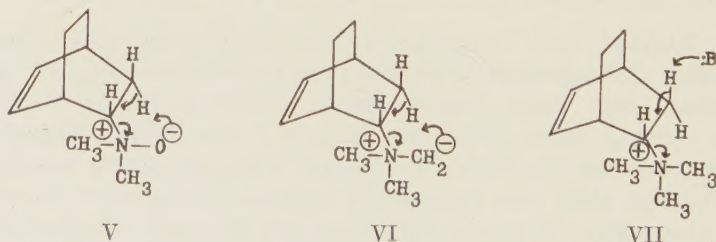
³⁾ *S. Winstein & M. Shatavsky, Chemistry & Ind.* **1956**, 56; *L. Schmerling, J. P. Luvisi & R. W. Welch, J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2819 (1956).

räumlich benachbarte positiv geladene Gruppe aktiviert werden. Als Modell wurde Trimethyl-bicyclo-octen-(5)-yl-(2)-ammoniumchlorid (IIIa), dessen Herstellung weiter unten beschrieben ist, gewählt. Die Frage war, ob die negative Ladung am C-Atom 6, welche im Laufe einer Addition von Natrium-cyanessigester oder Phenyllithium in 5-Stellung gemäss IV entstehen müsste, durch den Feldeffekt der Ammoniumgruppe genügend stabilisiert werden könnte⁴⁾.



Während nach der Behandlung des Salzes IIIa mit Natrium-cyanessigester nur Ausgangsmaterial isoliert werden konnte, trat mit Phenyllithium schon bei Zimmertemperatur eine Reaktion ein. Dass es sich aber nicht um die fragliche Addition zu einem Ylid-artigen Produkt IV handelte, ging aus der Tatsache hervor, dass 83% des in IIIa vorhandenen Stickstoffes in Form von Trimethylamin abgespalten wurden. Daneben entstanden Benzol (aus dem Phenyllithium) und ein ungewöhnlich flüchtiger, ungesättigter Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_8H_{10} in ca. 70-proz. Ausbeute⁵⁾.

Die Vermutung, es handle sich um Bicyclooctadien (I), bestätigte sich, als es gelang, grössere Mengen auf einem zweiten Wege herzustellen. Bei der thermischen Zersetzung von 2-Dimethylamino-N-oxydo-bicyclo-octen-(5) (V) nach der eleganten Methode von Cope⁶⁾ entstand nämlich dasselbe Dien in mindestens 70-proz. Ausbeute⁷⁾.



⁴⁾ Eine ähnliche Zielsetzung hatten kürzlich von W. von E. Doering & K. C. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. **77**, 514 (1955), beschriebene, jedoch negativ verlaufene Anlageversuche von Basen an Vinyltrimethylammonium-Ion (Neurin).

⁵⁾ Die Verbindung war sogar ätherdampflich, liess sich aber durch 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid in Form eines kristallinen 1:1-Additionsproduktes fällen.

⁶⁾ A. C. Cope, T. T. Foster & P. H. Towle, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3929 (1949); A. C. Cope, R. A. Pike & C. F. Spencer, ibid. **75**, 3212 (1953).

⁷⁾ Das gleichzeitig entstandene Dimethylhydroxylamin wurde in 92-proz. Ausbeute isoliert, so dass die wirkliche Menge des gebildeten, sehr flüchtigen Diens wahrscheinlich grösser ist.

Cope und Mitarb. haben gezeigt, dass die Zersetzung von Amin-oxyden zu einer cis-Eliminierung führt, und zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit nach einem intramolekularen Mechanismus im Sinne von V. Ein analoger Prozess lässt sich für die Dienbildung aus dem quaternären Salz IIIa ableiten, wenn angenommen wird, dass dieses durch Phenyllithium zunächst in das Ylid VI übergeführt wird. Ein nukleophiler Angriff des Methylen-carbanions auf das näher liegende β -Wasserstoffatom im Sinne von VI muss ebenfalls zu einer cis-Eliminierung führen. Die in VII angedeutete Alternative, nämlich Angriff der Base Phenyllithium auf das trans-ständige β -Wasserstoffatom nach Art eines *Hofmann*-Abbaus erweist sich als weniger wahrscheinlich, denn beim Erhitzen der entsprechenden quaternären Base IIIc entstanden nur 40% Dien I, daneben aber beträchtliche Mengen 2-Dimethylamino-bicyclo-octen-(5) (IXc). Offenbar wirkt sich das Abweichen der vier beteiligten Zentren von der Coplanarität in VII nachteilig auf die trans-(E2)-Eliminierung und zugunsten der Ausweichreaktion aus⁸⁾.

N-Ylid-Eliminierungen, welche den *Hofmann*-Abbau quaternärer Salze vortäuschen, sind kürzlich auch von *Wittig & Polster* aufgefunden und diskutiert worden⁹⁾. Ihre Argumente zugunsten des oben postulierten Mechanismus sind so zwingend, dass sich eine weitere Diskussion erübrigt.

Das Dien I stellt ein farbloses Wachs vom Smp. 57° dar, welches sich beim Sublimieren mit eisblumenartiger Struktur niederschlägt. Der gaschromatographischen Analyse nach betrug die Reinheit einer sublimierten Probe 99,5%¹⁰⁾. Im IR.-Spektrum der Substanz (Fig. 1) sind die charakteristischen Banden der symmetrisch substituierten cis-Doppelbindungen¹¹⁾ bei 3,29 μ (3040 cm^{-1}), 6,13 μ (1630 cm^{-1}) und 14,2 μ (704 cm^{-1}) stark ausgeprägt. Es ist völlig verschieden vom IR.-Spektrum des erwähnten flüssigen Produktes von *Hine et al.*²⁾ welches durch Behandlung eines Isomerengemisches von monochlorierten 2-Brom-bicyclooctanen mit Kaliumanilid in geringer Ausbeute erhalten und als Dien I angesprochen wurde.

Das magnetische Kernresonanz-Spektrum unseres Diens (Fig. 2)¹²⁾ zeigt die Anwesenheit dreier Arten von Wasserstoffatomen, wie es die Struktur I erfordert. Die planimetrisch gefundene Häufigkeit derselben entspricht ungefähr der berechneten. Bei der katalytischen

⁸⁾ C. K. Ingold, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry“, Bell & Sons Ltd., London 1953, p. 464.

⁹⁾ G. Wittig & R. Polster, Liebigs Ann. Chem. **599**, 13 (1956).

¹⁰⁾ Wir verdanken die Analyse Herrn Prof. W. von E. Doering sowie Herrn Dr. G. Laber, Hickrill Chemical Research Foundation, Katonah, New York.

¹¹⁾ R. N. Jones & C. Sandorfy, in A. Weissberger, „Technique of Organic Chemistry“, Interscience Publishers, 1956, Vol. 9, p. 367.

¹²⁾ Wir danken Herrn Prof. G. Büchi, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, bestens für die Aufnahme.

Hydrierung nimmt das Dien mit konstanter Geschwindigkeit zwei Mol Wasserstoff auf und geht dabei in Bicyclo-[2,2,2]-octan über. Im Einklang mit der Struktur I zerfällt das Dien bei ca. 200° in Benzol und Äthylen¹³). Bei der Bromierung, über welche später ausführlicher berichtet wird, entsteht je nach den Bedingungen ein öliges Dibromid oder ein kristallines Tetrabromid vom Smp. 215°¹⁴).

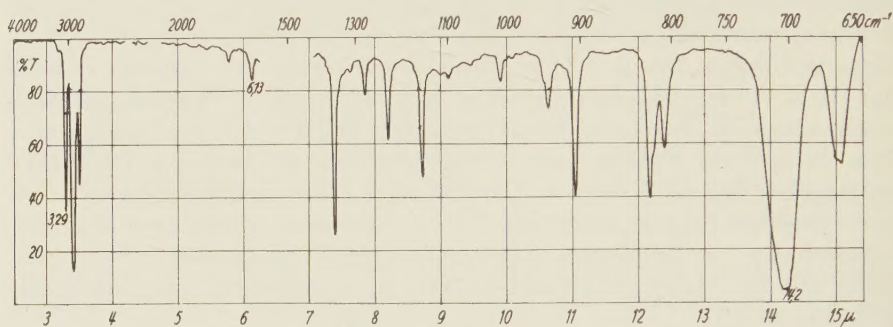


Fig. 1.

IR.-Spektrum von Bicyclooctadien (I) in CS_2 . $c = 3,96 \cdot 10^{-1}$; $d = 0,206 \text{ mm}$ (Perkin-Elmer).

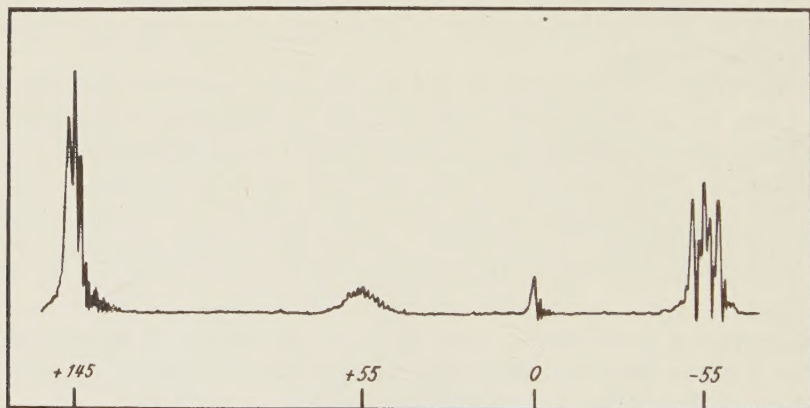


Fig. 2.

Magnetisches Kernresonanz-Spektrum von Bicyclooctadien (I). Banden bei +145 Hz (Methylen-H), +55 Hz (Allyl-H) und -55 Hz (Vinyl-H). Bei 0 Hz Referenzsignal von H_2O .

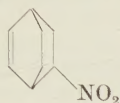
Diesen Resultaten zufolge glauben wir, dass dem Dien von Smp. 57° die Struktur I zukommt. Ob es sich beim flüssigen Produkt obiger Autoren um stark verunreinigtes Dien I oder um eine andere einheitliche Verbindung handelt, entzieht sich unserer Kenntnis.

¹³) Über den thermischen Zerfall substituierter Bicyclo-[2,2,2]-octadiene siehe K. Alder & H. F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 (1936); Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 1364 (1937).

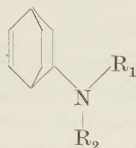
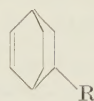
¹⁴) J. Hine und Mitarb. (Fussnote 2) erhielten ein anderes Tetrabromid vom Smp. 103°.

Synthese von 2-Amino-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (IX a).

Eine Synthese dieser Verbindung IX a ist kürzlich von *Wildman & Saunders*¹⁵⁾ beschrieben worden. Diese Autoren kondensierten 1,3-Cyclohexadien mit Nitroäthylen zu 2-Nitro-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (VIII), welches mit Eisen und Essigsäure zu IX a reduziert wurde.



VIII

IX a $R_1 = R_2 = H$ b $R_1 = H; R_2 = CH_3$ c $R_1 = R_2 = CH_3$ d $R_1 = H; R_2 = COOCH_3$ e $R_1 = H; R_2 = CHO$ X a $R = -COOC_2H_5$ b $-COOH$ c $-COCl$ d $-CON_3$ e $-NCO$ f $-NHCOOCH_3$

Wir hatten vor Erscheinen obiger Arbeit VIII auf ähnlichem Wege hergestellt, erzielten aber durch Reduktion mit Aluminium-Amalgam höhere Ausbeuten. Es ist erwähnenswert, dass die Herstellung von 1,3-Cyclohexadien aus Cyclohexen gegenüber den heute gebräuchlichen Verfahren wesentlich verbessert werden konnte. So kann die Ausbeute der in der Literatur kurz erwähnten Chlorierung von Cyclohexen mit tert. Butylhypochlorit¹⁶⁾ zu 3-Chlor-cyclohexen durch Zusatz von Benzoylperoxyd erhöht werden. Ferner liefert die HCl-Abspaltung bei Verwendung von Dimethylanilin reines 1,3-Cyclohexadien in hoher Ausbeute. Der Anwendungsbereich obiger α -Chlorierung mit tert. Butylhypochlorit und Peroxyden wird von uns zur Zeit an anderen Olefinen untersucht.

Ein zweiter Weg zum Amin IX a geht vom bekannten endo-2-Carbäthoxy-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (X a)¹⁷⁾ aus und führt über Säure X b, Säurechlorid X c und Azid X d zum entsprechenden Isocyanat X e. Das daraus mit Methanol erhaltliche Urethan X f lieferte bei der Spaltung nach *Ing & Manske*¹⁸⁾ das primäre Amin IX a, das auch aus VIII erhalten wurde. Da bei obiger Reaktionsfolge die endo-Konfiguration des Bicycloocten-Gerüsts nicht verändert wird, muss die Nitroverbindung VIII im wesentlichen ebenfalls endo-Konfiguration besitzen.

Reduktion des Urethans X f mit Lithiumaluminiumhydrid führt direkt zur Methylaminoverbindung IX b, welche ebenfalls durch Reduktion des formylierten Amins IX e mit obigem Reagens erhältlich ist.

¹⁵⁾ W. C. Wildman & D. R. Saunders, a) J. org. Chemistry **19**, 381 (1954); b) J. Amer. chem. Soc. **76**, 946 (1954).

¹⁶⁾ J. Kenner, Nature **156**, 369 (1945).

¹⁷⁾ R. Seka & O. Tramposch, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 1379 (1942).

¹⁸⁾ H. R. Ing & R. H. F. Manske, J. chem. Soc. **1926**, 2348.

Die weitere Methylierung der Amine IXa bzw. XIb zum Dimethyl-amino-bicycloocten IXc und zu den entsprechenden quaternären Salzen IIIa und b erfolgte in gewohnter Weise. Erwähnt sei nur, dass bei der Methylierung von IXa mit Formaldehyd und Ameisensäure ausser dem tertiären Amin IXc noch ca. 20% Bicyclo-[2,2,2]-octen-(5)-on-(2) gebildet wurden. Diese Nebenreaktion ist bereits in der Bicycloheptan-Reihe beobachtet worden¹⁹⁾.

Die Analysen wurden teils in unserem Mikrolaboratorium (Leitung E. Thommen), teils im Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Leitung Dr. H. Gysel) ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden teils in einer verschlossenen Kapillare (verschloss. Kap.), teils auf dem Kofler-Block (Fehlergrenze $\pm 1^\circ$) bestimmt und sind korrigiert.

3-Chlorcyclohexen. 500 g Cyclohexen wurden bei Siedetemperatur mit 2,0 g Dibenzoylperoxyd versetzt, dann wurden innert 20 Min. 82 g (0,76 Mol) tert. Butylhypochlorit so zugetropft, dass das Reaktionsgemisch von selbst unter Rückfluss siedete. Nach Abflauen der Reaktion wurde noch 15 Min. unter Rückfluss gekocht, darauf das überschüssige Cyclohexen durch eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand bei 80 mm destilliert, wobei 68 g (77%) 3-Chlorcyclohexen, Sdp. 76–78°, erhalten wurden.

1,3-Cyclohexadien. In einem Kolben mit aufgesetzter Hempel-Kolonne wurden 116,6 g (1,0 Mol) 3-Chlorcyclohexen und 360 g (3,0 Mol) Dimethylanilin puriss. langsam in einem Ölbad auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt die Destillation des gebildeten Cyclohexadiens und ist nach ungefähr einer Stunde beendet. Das trübe Destillat (ca. 80 ml) wurde mit CaCl_2 getrocknet und nochmals destilliert, wobei 64 g (80%) 1,3-Cyclohexadien, Sdp. 79–81°, erhalten wurden.

1,60 g (0,02 Mol) dieses Produktes gaben mit Maleinsäureanhydrid 3,30 g (93%) Δ^5 -Bicyclo-[2,2,2]-octen-(5)-2,3-dicarbonensäureanhydrid, Smp. 149°²⁰⁾.

2-Carboxy-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (Xb). 90 g (0,5 Mol) endo-2-Carbäthoxybicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (Xa)¹⁷⁾ wurden eine Std. mit 300 ml 10-proz. äthanolischer NaOH gekocht. Dann wurde die Lösung mit Wasser versetzt und das Äthanol im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wurde mit HCl angesäuert und 6 Std. mit Benzol extrahiert. Nach dem Verdampfen des Benzols blieben 77 g (100%) wachsartige Säure zurück. Eine destillierte Probe schmolz bei 40–47°, nach Kristallisation aus sehr wenig Methanol bei 52–56°.

S-Benzylthiuronium-Salz: aus Äthanol, Smp. 178°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_2$	Ber. C 64,12	H 6,97	N 8,80%
(318,43)	Gef. „ 64,48	„ 6,83	„ 8,58%

Amid aus Wasser, Smp. 161–161,5°.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$	Ber. C 71,49	H 8,67	N 9,26%
(151,20)	Gef. „ 71,68	„ 8,69	„ 9,14%

Δ^5 -Bicyclo-[2,2,2]-octen-2-carbonsäurechlorid (Xc). 76 g (0,5 Mol) der rohen Säure Xb wurden mit 90 g (0,75 Mol) reinem Thionylchlorid 1,5 Std. auf dem Dampfbad erwärmt und anschliessend bei 11 mm destilliert, wobei 81 g (95%) des Säurechlorides Xc, Sdp. 95–97°/11 mm, erhalten wurden.

Δ^5 -Bicyclo-[2,2,2]-octenyl-(2)-isocyanat (Xe). 34 g (0,2 Mol) des Säurechlorides Xc wurden in 250 ml Benzol und 50 ml Äther gelöst und bei –5 bis 0° langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von 39 g (0,6 Mol) Natriumazid in 100 ml Wasser

¹⁹⁾ W. E. Parham, W. T. Hunter, R. Hanson & T. Lahr, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5646 (1952).

²⁰⁾ O. Diels & K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 115 (1928), geben einen Smp. 147° an.

versetzt. Nach weiterem Rühren bei 0° während 2 Std. wurde die wässrige Schicht abgetrennt und die benzolische Lösung des Azids Xd bei 0° mit CaCl_2 getrocknet.

Das Azid begann schon in der benzolischen Lösung bei Zimmertemperatur langsam zu zerfallen. Bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels war die Umlagerung zu Xe rasch beendet. Dabei wurden 5,2 l (100%) CO_2 freigesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 25 mm 19,8 g (66%) Xe, Sdp. 101—103°/25 mm, neben einem beträchtlichen Rückstand.

N-(1⁵-Bicyclo-[2,2,2]-octenyl-(2))-carbaminsäuremethylester (Xf). Eine wie oben aus 34 g Xe hergestellte benzolische Lösung von Xe wurde auf 100 ml eingengt, mit 100 ml abs. Methanol versetzt und 9 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei 32,3 g (89%) Xf erhalten wurden. Nach weiterer Kristallisation aus Methanol betrug der Smp. 107—108°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	Ber. C 66,27	H 8,34	O 7,73%
(181,23)	Gef. „ 66,35	„ 8,34	„ 7,78%

Der entsprechende Äthylester wurde in analoger Weise aus Xe und abs. Äthanol hergestellt.

2-Amino-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (IXa). a) Aus Xf nach *Ing & Manske*¹⁸⁾ 3,0 g des Äthylurethans Xf wurden mit 2,5 g Phtalsäureanhydrid 45 Min. auf 230° erwärmt. Die Reaktion, erkennbar an der CO_2 -Entwicklung, begann bei 200° und war nach 30 Min. beendet. Die Schmelze wurde nach dem Zerkleinern in Äther aufgenommen, die Lösung mit 10-proz. KHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Zurück blieben 3,7 g (96%) substituiertes Phthalimid, Smp. 127—139°. 1,26 g dieses Phthalimids wurden mit 0,7 g 90-proz. Hydrazinhydrat in 20 ml Äthanol während 1 Std. auf 75° erwärmt. Darauf wurde das gallertige Reaktionsgemisch mit 60 ml 2-n. HCl 15 Min. auf dem Dampfbad digeriert, abgekühlt und das Phtalylhydrazid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit warmem Äthanol extrahiert. Aus den Extrakten konnten 0,8 g (100%) Hydrochlorid von IXa, Smp. 303—305° (verschloss. Kap., unkor.) gewonnen werden. *Wildman & Saunders* geben einen korr. Smp. von 305—306° an^{15b)}.

Pikrat: aus Methanol-Wasser, Smp. 213—215°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$	Ber. C 47,73	H 4,58	N 15,90%
(352,30)	Gef. „ 47,91	„ 4,62	„ 15,83%

b) Aus 2-Nitro-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (VIII). Eine Lösung von 22 g (0,3 Mol) Nitroäthylen²¹⁾, 24 g (0,3 Mol) 1,3-Cyclohexadien und 0,3 g Hydrochinon in 200 ml Benzol wurde 3½ Tage bei 20° stehengelassen. Destillation der orangefarbenen Lösung durch eine 10-cm-Hempel-Kolonnen gab 15,3 g (33%) farbloses, wachsartiges Nitroolefin, Sdp. 112—114°. *Wildman & Saunders* geben einen Sdp. 85—87°/1,0 mm an^{15a)}.

Beim Erhitzen der Komponenten in Äther, Äthanol oder Benzol während 4 bis 16 Std. wurde die Ausbeute an VIII nicht wesentlich verändert.

Zu 30,6 g (0,2 Mol) der Nitroverbindung VIII und 22 g (0,8 Mol) amalgamierten Aluminiumspänen in 500 ml Äther wurden unter Rühren innert 1 Std. 50 ml Wasser getropft. Anschliessend wurde 16 Std. unter Rückfluss gekocht, die Ätherlösung vom Aluminiumschlamm abdekantiert, letzterer in 4-n. NaOH weitgehend gelöst und wasserdampfdestilliert. Extraktion des Destillates mit Äther und Eindampfen der vereinigten, über fester NaOH getrockneten Ätherlösungen gab 20,4 g (83%) Amin IXa, Sdp. 107—110°/11 mm. Hydrochlorid Smp. 302—303° (verschloss. Kap., unkor.), Pikrat Smp. 212—213°.

2-Formylamino-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (IXe). 6,16 g (0,05 Mol) 2-Amino-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (IXa) aus Xf wurden mit 4,6 g (0,1 Mol) 100-proz. Ameisensäure und 10,2 g (0,1 Mol) Acetanhydrid unter Kühlung gemischt und 30 Min. bei ca. 35° stehen gelassen. Darauf wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen,

²¹⁾ G. D. Buckley & C. W. Scaife, J. chem. Soc. 1947, 1471.

die Lösung 1 Std. mit gesätt. KHC_3O_3 -Lösung geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der schwach gelbliche Rückstand, 6,4 g (85%), wurde durch Sublimation (bei 11 mm und 120—130°) und Kristallisation aus Äther-Petroläther gereinigt; Smp. 91—93°.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$	Ber. C 71,49	H 8,67	N 9,26%
(151,20)	Gef. „ 71,36	„ 8,62	„ 9,13%

Dieses Produkt konnte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in die reine endo-Form, Smp. 96—98°, und wenig exo-Form, Smp. 66—68°, aufgetrennt werden^{1a)}.

2-Methylamino-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (IXb). a) Aus dem Urethan Xf. Eine Lösung von 14,5 g (0,08 Mol) Xf in 250 ml abs. Äther wurde unter Rühren so zu 6,1 g (0,1 Mol) LiAlH_4 in 400 ml abs. Äther gegeben, dass leichter Rückfluss anhielt. Nach 20stündigem Rühren bei Rückflusstemperatur wurde vorsichtig mit feuchtem Äther zersetzt und das Reaktionsgemisch mit soviel 50-proz. KOH versetzt, dass das Aluminiumhydroxyd in Lösung ging. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Äther nochmals extrahiert und die über K_2CO_3 getrockneten ätherischen Lösungen über eine Kolonne eingedampft. Das ölige Methylamin IXb (10,6 g, 96%) wurde durch die quantitative Bildung des Hydrojodides, Smp. 230—234°, mit HJ in Äther charakterisiert. Aus Isopropanol-Äther, Smp. 234—236°.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NJ}$	Ber. C 40,77	H 6,08	N 5,28%
(265,15)	Gef. „ 40,98	„ 6,18	„ 5,48%

b) Aus IXe. 3,0 g endo-Formylamin IXe, Smp. 96—98°, wurden in 50 ml abs. Äther suspendiert und bei Zimmertemperatur so zu einer Lösung von 2,0 g LiAlH_4 in 20 ml Äther getropft, dass die Reaktion nicht zu heftig wurde. Nach 30stündigem Sieden wurde vorsichtig mit 6 ml Wasser zersetzt, filtriert und der Niederschlag gut mit Äther gewaschen. Die Ätherauszüge wurden mehrmals mit 2-n. HCl extrahiert, die sauren wässrigen Extrakte mit Natronlauge alkalisch gestellt und ausgeäthert. Die Ätherextrakte wurden mit festem NaOH getrocknet und das Lösungsmittel durch eine Kolonne abdestilliert, wobei 2,44 g (88%) IXb als farbloses Öl zurückblieben.

Hydrojodid: Smp. 234—236°, aus Isopropanol-Äther.

2-Dimethylamino-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (IXc). a) Aus IXa. 6,0 g (0,049 Mol) IXa wurden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 13,5 ml 85-proz. Ameisensäure (0,25 Mol) und 8,8 ml 38-proz. Formalinlösung (0,11 Mol) versetzt²²⁾ und 8 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei sofort lebhaftes CO_2 -Entwicklung einsetzte. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. HCl versetzt und die Reaktionslösung dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert.

Die Ätherfraktionen wurden mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und durch eine 20 cm Raschig-Kolonne eingedampft. Der Rückstand, 1,20 g (20%) orange gefärbtes Wachs, schmolz nach zweimaliger Sublimation bei 79° (verschloss. Kap.) und gab keine Depression mit Δ^5 -Bicyclo-octen-2-on²³⁾.

Obige salzsaure wässrige Phase wurde unter 100 ml Äther mit 5-n. NaOH alkalisch gestellt und zweimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösungen wurden über Pottasche getrocknet und durch eine Kolonne eingedampft. Ein aliquoter Teil des öligen Dimethylamins IXc wurde mit ätherischer HCl in das hygroskopische Hydrochlorid, Smp. 224—228°, übergeführt und aus Äthanol-Aceton kristallisiert: Ausbeute 75%.

Pikrat: aus Äthanol, Smp. 214—216°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 50,52	H 5,30	N 14,73%
(280,35)	Gef. „ 50,78	„ 5,26	„ 14,70%

IXc wurde nach der gleichen Methode aus dem Monomethylamin IXb in 95-proz. Ausbeute gewonnen.

²²⁾ M. L. Moore, Organic Reactions, 5, 301 (1949).

²³⁾ Hergestellt nach W. C. Wildman & D. R. Saunders, J. org. Chemistry 19, 381 (1954).

b) Aus dem Formylderivat von IX b. Eine Lösung von 2,0 g IX b in 3 ml 100-proz. Ameisensäure und 3 ml Acetanhydrid wurde 1 Std. bei 35° stehengelassen, dann unter Kühlen mit 60 ml 2-n. Sodalösung versetzt und 30 Min. geschüttelt. Darauf wurde dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden mit verd. HCl und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende, bräunlich gefärbte ölige Formylderivat von IX b, 2,18 g (87%) wurde, wie bei der Herstellung von IX b beschrieben, mit 2,0 g Lithiumaluminiumhydrid in Äther reduziert und lieferte 1,86 g (93%) des öligen Dimethylamins IX c.

2-Dimethylamino-N-oxido-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5) (V). Zu 5,75 g (0,038 Mol) IX c in 11 ml Methanol wurden unter Eiskühlung 12,5 ml 30-proz. H_2O_2 (0,11 Mol) im Laufe von 10 Min. zugetropft⁶⁾. Nach 24stündigem Stehen bei 20° (pH 7,5–8) wurden 0,25 g Platinmohr zugegeben und solange gerührt (5 Std.), bis Bleisulfidpapier durch die Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde am Vakuum eingeeengt und aus einem aliquoten Teil der wässrigen Lösung das Pikrat gefällt. Ausbeute bezogen auf IX c 92%.

Pikrat: aus abs. Äthanol, Smp. 197–200° Zers.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$	Ber. C 48,48	H 5,09	O 32,29%
(396,35)	Gef. „ 48,64	„ 4,97	„ 32,11%

2-Trimethylammonium-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5)-jodid (III b). 0,3 g des Dimethylamins IX c wurden mit 1,0 ml Methyljodid in 10 ml Methanol eine Std. gekocht. Eindampfen und Kristallisieren aus Äthanol-Äther lieferte III b. Rechteckige Plättchen, Smp. 289–290° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NJ}$	Ber. C 45,06	H 6,88	N 4,78%
(293,19)	Gef. „ 44,94	„ 6,90	„ 4,51%

Pikrat: Flache Prismen aus Äthanol, Smp. 176–177°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_7$	Ber. C 51,77	H 5,62	N 14,21%
(394,38)	Gef. „ 51,79	„ 5,53	„ 14,44%

2-Trimethylammonium-bicyclo-[2,2,2]-octen-(5)-chlorid (III a). 6,15 g (0,05 Mol) IX a wurden in abs. Methanol mit 35,5 g (0,25 Mol) Methyljodid und 5,30 g (0,05 Mol) Na_2CO_3 nach dem Verfahren von *Enz & Leuenberger*²⁴⁾ quaternisiert. Da sich das Jodid III b durch Kristallisation nicht vollständig vom Natriumjodid trennen liess, wurde es durch einstündiges Schütteln mit einer Suspension von 15 g (0,1 Mol) frisch gefälltem Silberchlorid in 200 ml Wasser in das Chlorid III a übergeführt und durch Eindampfen der filtrierten wässrigen Lösung isoliert.

Zur Reinigung wurde in abs. Äthanol aufgenommen, von wenig unlöslichem Material abfiltriert und mit Aceton gefällt. Es wurden so 8,2 g (81%) des hygroskopischen Salzes III a, Smp. 290–291° (Zers., unkorrt.) erhalten, das zur Charakterisierung in das oben beschriebene Pikrat, Smp. 176–177°, übergeführt wurde.

Bicyclo-[2,2,2]-octadien (I). a) Aus dem N-Oxyd V. In einem *Claisen*-Säbelkolben, welcher durch eine –70°-Kältefalle mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden war, wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von 11,7 g (0,07 Mol) N-Oxyd V bei 80° und 10 Torr eingedampft, bis sich letzteres als Gallerte ausschied. Das herausdestillierte Wasser wurde entfernt und der Kolben erneut bei 10 Torr aufgeheizt. Die Zersetzung begann bei 120° Badtemperatur und wurde durch langsame Erhöhung der Temperatur auf 150° in 40 Min. beendet.

Das Destillat und der Inhalt der Kältefalle wurden zwischen 15 ml Äther und 40 ml 2-n. HCl verteilt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 15 ml Äther extrahiert. Die vereinigten, über Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösungen wurden über eine Kolonne bei vermindertem Druck und 20° eingedampft und der Äther bei –70° aufgefangen. Der Rückstand, Dien I vom Smp. 52–56°, wog 4,1 g (55%). Der mit dem Äther destillierte Anteil von I wurde durch Versetzen mit einer Lösung von 2,3 g 2,4-Dinitrophenylsulfenyl-

²⁴⁾ W. Enz & H. Leuenberger, *Helv.* **29**, 1048 (1946).

chlorid in 20 ml Eisessig in Form des unten beschriebenen Derivates, Smp. 196–199°, gefällt (2,03 g). Gesamtausbeute an I 67%.

Aus der sauren wässrigen Lösung wurden 6,3 g (92%) N,N-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid, Smp. 104–107°, isoliert⁶).

I ist ein ausserordentlich flüchtiges, nach Dicyclopentadien riechendes, farbloses Wachs, welches beim Stehen im geschlossenen Gefäss eisblumenartige Struktur annimmt. Zur Analyse wurde bei 20° und 10 Torr in eine auf –10° gekühlte Vorlage sublimiert. Smp. in verschloss. Kap. 56–57°.

C_8H_{10}	Ber. C 90,50	H 9,50%	Mol.-Gew. 106,16
	Gef. „ 90,48	„ 9,48%	„ „ 107; 110

Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylsulfonylchlorid²⁵): 610 mg (2,6 Millimol) dieser Verbindung in 5 ml Eisessig wurden mit 138 mg (1,3 Millimol) I in 2 ml Eisessig versetzt. Nach einer Minute fiel das Additionsprodukt aus. Nach Kristallisation aus Aceton-Äthanol 415 mg (93%) glänzende, hellgelbe Prismen, Smp. 196–199°. Zweimalige Kristallisation aus Aceton erhöhte den Smp. auf 200–202°.

$C_{14}H_{13}O_4N_2ClS$	Ber. C 49,43	H 3,85	O 18,78	N 8,17	S 9,41%
(340,78)	Gef. „ 49,32	„ 4,03	„ 18,79	„ 8,11	„ 9,46%

b) Aus dem quaternären Salz IIIa. In einer 50-ml-Ampulle wurde unter Stickstoff aus 2,36 g (0,015 Mol) Brombenzol, 0,225 g (0,032 Mol) feingeschnittenem Lithium und 10 ml abs Äther eine Lösung von Phenyllithium hergestellt. Diese wurde mit 1,01 g (0,005 Mol) sorgfältig getrocknetem, farblosem IIIa versetzt und die zugeschmolzene Ampulle 48 Std. bei 20° geschüttelt. Nach dieser Zeit hatte sich das Salz IIIa in einen fleischfarbigen Niederschlag verwandelt.

Die Ampulle wurde nach Abkühlen auf –70° geöffnet, der Niederschlag abfiltriert und mit 50 ml kaltem abs. Äther nachgewaschen. Das Filtrat wurde dann mit 10 ml 2-n. HCl und dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Da sich in früheren Versuchen gezeigt hatte, dass das Dien I ätherflüchtig war und sich zudem nicht in einfacher Weise von beigemengtem Benzol abtrennen liess, wurde direkt mit einer Lösung von 1,41 g (0,006 Mol 2,4-Dinitrophenylsulfonylchlorid²⁵) in 12 ml Eisessig versetzt. Nach 5 Min. Kochen unter Rückfluss wurde auf 0° gekühlt und das ausgefallene Additionsprodukt, 1,20 g (70%, bezogen auf IIIa), Smp. 190–196°, abfiltriert. Nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton-Äthanol schmolz es bei 198–201° und gab keine Depression mit dem oben beschriebenen Derivat von I.

Die vereinigten ausgeätherten wässrigen Lösungen wurden unter vermindertem Druck auf 10 ml eingeeengt, mit 20 ml Äther überschichtet und nach Versetzen mit viel KOH ausgeschüttelt. Nach weiterem fünfmaligem Ausschütteln mit je 10 ml Äther wurden die Extrakte vereinigt, über K_2CO_3 getrocknet und mit 1,38 g (0,006 Mol) Pikrinsäure versetzt. Erhalten wurden 1,20 g (83%) Trimethylammoniumpikrat, Smp. 213–216°. Aus abs. Äthanol Smp. 216–220°, keine Depression mit authentischem Material.

c) Durch Hofmann-Abbau von IIIb. 5,6 g (0,019 Mol) IIIb in 20 ml Wasser wurden mit Silberoxyd (aus 6,8 g Silbernitrat und 30 ml 2-n. NaOH) 4 Std. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und die konzentrierte Lösung (10 ml) 2 Std. auf 150–160° erhitzt. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat schied nach Versetzen mit 10 ml 2-n. HCl ein Wachs ab.

Extraktion mit Äther wie unter a) lieferte 530 mg (33%) eines Waxes, welches nach Sublimation bei 56–57° schmolz und mit dem Dien aus Versuch a) auf Grund des Misch-Smp. und IR.-Spektrums identisch war. Aus dem Ätherdestillat wurden mit Dinitrophenylsulfonylchlorid noch 480 mg (7%) Additionsprodukt (Smp. 199–201° aus Aceton) gefällt, so dass die Ausbeute an Dien 40% betrug.

Obige saure wässrige Lösung wurde mit Äther überschichtet, stark alkalisch gemacht und noch dreimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Pottasche getrocknet und über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne eingedampft.

²⁵) N. Kharasch & C. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. 71, 2724 (1949).

Aus dem Ätherdestillat wurden mit Pikrinsäure 2,35 g (44%) Trimethylammoniumpikrat, Smp. 216–220°, gefällt. Der ölige Rückstand der Destillation lieferte 950 mg (33%) eines Pikrates vom Smp. 214–216°, welches mit dem Pikrat von Dimethylamino-bicycloocten (IXc) keine Smp.-Depression ergab.

Hydrierung von I zu Bicyclo-[2,2,2]-octan. Eine Lösung von 159 mg (1,5 Millimol) des Diens I in 10 ml Eisessig wurde über vorhydriertem Platin-Katalysator (aus 9,3 mg PtO_2 , H_2O) bei 20° und Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 2,00 Mol H_2 mit konstanter Geschwindigkeit ($\text{JV}/\text{t} = 2,7 \text{ ml/Min.}$) kam die Hydrierung zum Stillstand. Aus der filtrierten Lösung wurde durch Zugabe von Wasser ein Wachs gefällt. Nach Sublimation bei 50° und 10 Torr wurden daraus 118 mg (72%)²⁶⁾ Bicyclooctan vom Smp. 171–173° (verschloss. Kap.) erhalten, welches mit einer nach *K. Alder & G. Stein*²⁷⁾ bereiteten Probe, Smp. 171–173° (verschloss. Kap.), auf Grund des Misch-Smp. und des IR.-Spektrums identisch war.

C_8H_{14} (110,19) Ber. C 87,19 H 12,81% Gef. C 86,90 H 12,69%

Richtige und reproduzierbare Analysenwerte können nur bei langsamer Verbrennung erhalten werden.

Thermolyse von I. 244 mg (2,3 Millimol) des Diens I wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 24 Std. auf 200° erhitzt. Dann wurde das Rohr nach dem Abkühlen auf –80° so geöffnet, dass das entstandene Gas in eine IR.-Gaszelle entweichen konnte. Dessen IR.-Spektrum war mit demjenigen von Äthylen identisch. Im Rohr blieben 165 mg (94%) einer Flüssigkeit zurück, welche sich auf Grund der Brechung, Mikro-Sdp.-Bestimmung und des IR.-Spektrums als mit Benzol identisch erwies.

SUMMARY.

Pure bicyclo-[2,2,2]-2,5-octadiene (I), m.p. 57°, has been prepared (a) by treatment of trimethyl-bicyclo-5-octenyl-2-ammonium chloride (IIIa) with phenyllithium, (b) by *Hofmann* degradation of the corresponding quaternary base IIIc and (c) by thermal decomposition of the N-oxide of 2-dimethylamino-bicyclo-5-octene (V).

Method (a) is believed to involve *cis*-elimination of the intermediate ylid (VI). Structure I, assigned to the elimination product, is supported by infrared and nuclear magnetic resonance spectra and by its hydrogenation and pyrolysis products.

An improved procedure for the preparation of 1,3-cyclohexadiene *via* 3-chloro-cyclohexene is described.

²⁶⁾ Manipulative Verluste sind bei der grossen Flüchtigkeit von Bicyclooctan unvermeidlich.

²⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **514**, 1 (1934).

Curriculum vitae.

Als Sohn des Eduard Kny, Coiffeur von Basel und der Karoline, geborenen Pritz, wurde ich, *Hermann Kny*, am 18. November 1924 in Weggis geboren.

Nachdem ich während 4 Jahren die Primarschule in Zürich und während 5 Jahren die Realschule in Basel besucht hatte, trat ich im Frühjahr 1940 in die Lehrwerkstätte für Mechaniker der Allgemeinen Gewerbeschule Basel als Lehrling ein. Im Frühjahr 1944 bestand ich die Lehrabschlussprüfung und arbeitete anschliessend in der mechanischen Werkstätte Paul Senss in Basel.

Gleichzeitig besuchte ich abends die Maturitätskurse für Berufstätige in Basel und bestand im Frühjahr 1947 die Abschlussprüfung.

Im folgenden Sommersemester immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann das Studium der anorganischen Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer.

Im Juni 1949 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie und im Mai 1950 das Nebenfachexamen in Botanik. Während des Sommersemesters 1950 begann ich das organisch-chemische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein, und im September 1952 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie. Darauf begann ich meine Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Grob. Im März 1956 bestand ich das Nebenfachexamen in Mathematik.

Ich besuchte in Basel die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten:

M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, M. Fierz, J. Gantner, M. Geiger-Huber, C. A. Grob, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, H. Labhart, R. Laur, E. Miescher, H. Mohler, A. Ostrowski, T. Reichstein, E. Schlittler, A. Speiser, R. Wizinger.

